УДК 539.121.8.04:621.9.047.7

ВЛИЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ 12Х18Н10Т НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОЙ ПАРЫ ТРЕНИЯ "СТАЛЬ 38ХН3МФА – ПОЛИАМИД ПА-66"

В.П. Сергеев, М.В. Федорищева, О.В. Сергеев, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
E-mail: techimpl@mail.tomsknet.ru

Исследовано влияние нанокомпозитных покрытий, нанесенных на образцы из высокопрочной стали 38ХН3МФА с помощью послойного магнетронного осаждения с ионнолучевой обработкой каждого слоя без нагрева подложки и непрерывного магнетронного напыления с нагревом подложки до 565 К без ионнолучевой обработки с использованием мишени из стали 12Х18Н10Т, на их микротвердость и износостойкость при работе в паре трения с контртелом из полиамида ПА-66. Установлен характер изменения трибомеханических свойств в зависимости от способа и режима нанесения покрытий и их последующей обработки. На основании анализа фазового состава, среднего размера зерен и параметров решеток обсуждается взаимосвязь свойств покрытий с их структурно-фазовым состоянием.

1. Введение

Расширение области применения полимеров, а также увеличение удельных нагрузок на детали узлов трения машин и механизмов, делает актуальной задачу повышения износостойкости металлополимерных пар трения. Одним из достаточно известных путей решения этой задачи является улучшение свойств полимеров при разработке новых композиционных материалов. Другим относительно новым и перспективным считается метод модификации поверхностного слоя сопряженных металлических деталей [1, 2], которые выполняют важнейшие функции при работе пары трения – придают жесткость узлу трения, отводят тепло, поддерживают заданную геометрию поверхности трения. Для изготовления металлополимерных пар трения, применяемых в качестве уплотнений в нефтехимической и пищевой промышленности, обычно используют высокопрочные стали и твердые сплавы. Эксплуатационные характеристики таких пар трения зависят не только от физико-механических свойств этих материалов, но и от морфологии и структурно-фазового состояния поверхностного слоя [3].

Известны следующие методы модифицирования свойств поверхностного слоя металлов и сплавов:

- поверхностная механическая обработка,
- химико-термическая обработка,
- ионноплазменная, лазерная, ионно- и электроннолучевая обработка,
- напыление покрытий и пленок.

Целью настоящей работы является исследование влияния нанокомпозитных покрытий на основе нержавеющей стали 12Х18Н10Т, напыленных ионноплазменным методом в различных структурно-фазовых состояниях на рабочую поверхность металлических тел, на триботехнические и механические свойства металлополимерной пары трения "высокопрочная сталь 38ХН3МФА – полиамид ПА-66".

2. Методика эксперимента

Осаждение покрытий проводили на установке вакуумного напыления типа "Квант" [4] с помощью магнетрона постоянного тока с мишенью диаметром 100 мм, изготовленной из стали 12Х18Н10Т. Мощность разряда магнетрона поддерживалась на уровне 1,6 кВт. В качестве рабочего газа использовали аргон при давлении 0,1 Па. Нагрев образцов в вакуумной камере и поддержание температуры в процессе напыления покрытия осуществляли с помощью молибденового нагревателя. Измерение температуры выполнялось с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью ±5 °C.

Покрытия наносили на образцы с размерами 6×6×15 мм из высокопрочной стали 38ХН3МФА, которые проходили закалку в масло от температуры 1123 К и отпуск на воздухе при 773 К. Рабочие грани образцов, предназначенные для нанесения покрытий, шлифовали и полировали до R_a=0,16 мкм. Перед помещением в вакуумную камеру образцы подвергались обезжириванию органическими растворителями, промывке этиловым спиртом и сушке. После откачки камеры до величины давления остаточных газов $2\cdot10^{-3}$ Па проводили очистку рабочих граней образцов пучком ионов Ar^+ при ускоряющем напряжении 2,0 кВ и плотности тока 2 мА/см^2 в течение 5 мин.

Одна часть покрытий (партия образцов 1) наносилась на подложки, находящиеся при температуре, близкой к 293 К (при выключенном нагревателе), путем послойного напыления с обработкой каждого слоя пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ и плотностью тока 1 мА/см^2 с помощью ионного источника "Планар" [4]. При этом подложки устанавливали на предметном столе так, чтобы при его вращении относительно центральной оси вакуумной камеры рабочая поверхность подложек была обращена в сторону магнетрона или ионного источника при прохождении мимо последних. Стол приводили во вращение с постоянной скоростью, так, чтобы за каждый оборот стола производилось поочередно осаждение на подложку слоя покрытия толщиной 8,4 или 2,1 нм с последующей обработкой его ионным пучком с флюенсом, соответственно, $2,4\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ (покрытия 1П) или $0,6\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ (покрытия 1'П). Другая часть покрытий (партия образцов 2П) осажда-

лась непрерывно на нагретые до температуры 565 К подложки, которые располагались неподвижно относительно магнетрона и не подвергались ионнолучевой обработке. Часть образцов с покрытием из партии 2 нагревали до температуры 1373 К и подвергали закалке в воду (партия образцов 2'П). С целью уменьшения влияния случайных ошибок эксперимента на полученные результаты при каждом режиме напыления было получено и исследовано по 6–10 образцов. Толщина напыленных покрытий для всех образцов была 50±2 мкм. В качестве контрольных были изготовлены партии образцов (0И) – из высокопрочной стали 38ХН3МФА и (0М) – из материала мишени 12Х18Н10Т.

Испытания на трение и износ проводили на машине 2070СМТ-1 по схеме "вращающийся диск – неподвижная колодка". В качестве колодки устанавливали образец, на верхнюю грань которого было нанесено покрытие. Контртело представляло диск толщиной 10 мм и диаметром 50 мм из полиамида ПА-66, у которого рабочая внешняя цилиндрическая поверхность шлифовалась с целью уменьшения шероховатости до R_a=0,32 мкм. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося цилиндрического контртела со скоростью 100 об/мин относительно неподвижного образца при нагрузке 300 Н, приложенной по нормали к поверхности покрытия. Толщину покрытий и износ образцов определяли взвешиванием с помощью аналитических весов ВЛР-200. Толщину покрытий контролировали также с помощью оптического микроскопа. Износостойкость покрытий определялась как отношение времени изнашивания Δt к величине убыли массы покрытия Δm.

Для исследования влияния исследуемых покрытий на изменение износостойкости покрытий при наводороживании образцы выдерживали в 26 %-ном растворе серной кислоты в течение 5 ч [5], а затем после промывки в дистиллированной воде, этиловом спирте и просушивания испытывали на износ.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РСА) проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М в интервале углов ~ 40...140° в фильтрованном FeK_α-излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки, средний размер зерен и определить текстуру покрытий [6]. Твердость покрытий измеряли микротвердомером ПМТ-3 при нагрузке на индентор 1,96 Н.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Сравнение полученных величин триботехнических и механических свойств (табл. 1) показывает, что вакуумное магнетронное нанесение покрытий толщиной 50 мкм на основе стали 12Х18Н10Т повышает и износостойкость, и микротвердость образцов высокопрочной стали 38ХН3МФА. При осаждении покрытий способом послойного напыления с ионнолучевой обработкой каждого слоя износостойкость их выше в ~ 1,3 и ~1,7 раза, соответственно, при толщине напыляемых слоев 8,4 (1П) и 2,1 нм (1'П), микротвердость – в ~2,5 раза в сравнении с исходными образцами (0И). При использовании способа непрерывного напыления при повышенной температуре без ионнолучевой обработки износостойкость покрытий возрастает в ~2,1 раза, микротвердость – в ~1,6 раза. Еще более (в ~2,7 раза) повышается величина износостойкости при закалке образцов с такими покрытиями (2'П), хотя их микротвердость при этом понижается в ~1,4 раза.

Таблица 1. *Микротвердость H_v и износостойкость $\Delta t/\Delta m$ исходных образцов (0И, 0М) и образцов с покрытиями, напыленными в условиях послойной ионнолучевой обработки без нагрева подложки (1П, 1'П) и на нагретые до 565 К подложки без ионнолучевой обработки (2П, 2'П)*

№ партии образцов	Режим		H_v, ГПа	$\Delta t/\Delta m$, 10^8 с/г
	Напыления	Обработки		
0И	Без покрытия	–	3,4±0,2	2,7±0,3
		Наводороживание	3,5±0,2	0,24±0,05
0М	–	–	1,9±0,1	4,4±0,5
1П	T=295 К, послойно Δh=8,4 нм	Пучок ионов Ar^+ ΔD=2,4·10^{15} см$^{-2}$	8,4±0,3	3,5±0,5
1'П	T=295 К, послойно Δh=2,1 нм	Пучок ионов Ar^+ ΔD=0,6·10^{15} см$^{-2}$	8,3±0,3	4,6±0,7
2П	T=565 К, непрерывно	–	5,4±0,2	5,8±0,8
		Наводороживание	5,7±0,2	0,54±0,08
2'П	T=565 К, непрерывно	Закалка в воду от T=1373 К	2,4±0,2	7,4±1,1

Если при измерении микротвердости поверхностного слоя образцов с покрытиями выполняется условие о десятикратном превышении толщины покрытия над глубиной отпечатка индентора [7], что имеет место в настоящем эксперименте, то полученные значения микротвердости отражают механические свойства только покрытий, и свойства подложки не влияют на их величину. Таким образом, микротвердость образцов с покрытиями толщиной 50 мкм полностью определяется величиной микротвердости этих покрытий. Поскольку в данной работе толщина изношенного поверхностного слоя образцов 40...80 нм близка к толщине покрытий, то износостойкость образцов с покрытиями также в основном контролируется триботехническими свойствами покрытий.

При сравнении свойств покрытий и материала мишени (0М) (табл. 1) можно заметить, что величина износостойкости покрытий (1П) ниже в ~1,3, а покрытий (2П) и (2'П) выше, соответственно, в ~1,3 и ~1,7 раза износостойкости материала мишени, тогда как износостойкость покрытий (1'П) не отличается от нее в пределах ошибок эксперимента. Для всех видов покрытий наблюдаются более высокие значения микротвердости, чем для материала мишени. Так, микротвердость покрытий первого типа выше в ~4,4, второго – в ~2,8, а после закалки в ~1,3 раза, чем материала мишени.

Наводороживание образцов высокопрочной стали (0И) не влияет в пределах ошибок эксперимента на величину микротвердости образцов, но резко снижает их износостойкость. При этом величина понижения износостойкости образцов с покрытием (2П) меньше в 2,3 раза, чем образцов без покрытия (0И), несмотря на уменьшение толщины покрытия до 32 мкм за счет травления в растворе кислоты в процессе наводороживания.

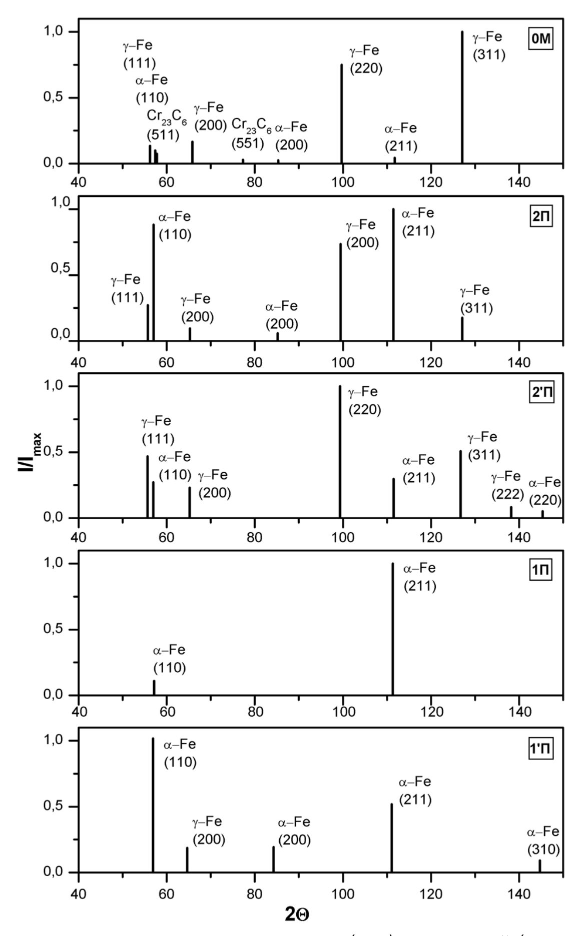


Рисунок. *Рентгенограммы мишени (0М) и покрытий (1П, 1'П, 2П, 2'П) на основе стали 12Х18Н10Т*

С помощью рентгенофазового анализа дифрактограмм (рисунок) установлено, что покрытия могут состоять из одной или двух основных фаз α-Fe и γ-Fe. Исходный материал мишени содержит в основном γ-Fe (92 об. %), α-Fe (5 об. %) и карбидную фазу $Cr_{23}C_6$ (3 об. %). Соотношение объемных долей фаз в покрытиях приведено в табл. 2. Видно, что покрытие, содержащее одну основную фазу α-Fe с преимущественной кристаллографической ориентацией (211), получается при осаждении способом послойного напыления с ионнолучевой обработкой каждого слоя толщиной 8,2 нм. При уменьшении толщины напыляемых слоев до 2,1 нм появляется дополнительно фаза γ-Fe (7 об. %) с преимущественной кристаллографической ориентацией (200), при этом преимущественная ориентация α-Fe изменяется на (110). Применение способа непрерывного напыления при повышенной температуре без ионнолучевой обработки приводит к увеличению объемной доли γ-Fe в покрытии до 40 об. %, которая при нагреве покрытия до температуры аустенизации и последующей закалке достигает 76 об. %. При этом преимущественная ориентация γ-Fe изменяется на (220), α-Fe сохраняется (110).

Таблица 2. *Характеристики фазового состава и микроструктуры мишени и покрытий на основе стали 12Х18Н10Т (V – объемная доля фаз, a – параметр решетки, d – средний размер зерен фазы, (hkl) – преимущественная кристаллографическая ориентация зерен фазы)*

№ партии образцов	Фазовый состав	*V*, об. %	*a*, нм	*d*, нм	(*hkl*)
0М	α-Fe γ-Fe $Cr_{23}C_6$	5 92 3	0,2864±0,0002 0,3573±0,0002 –	– 63000 >100	(110) (311) (511)
1П	α-Fe –	100 –	0,2869±0,0005 –	13±5 –	(211) –
1'П	α-Fe γ-Fe	93 7	0,2877±0,0004 0,3620±0,0004	13±4 –	(110) (200)
2П	α-Fe γ-Fe	60 40	0,2867±0,0004 0,3588±0,0004	25±5 22±4	(110) (220)
2'П	α-Fe γ-Fe	24 76	0,2868±0,0004 0,3588±0,0003	31±6 30±5	(110) (220)

Средний размер зерен основной фазы α-Fe, определенный методом РСА, имеет наименьшую величину ~13 нм при осаждении способом послойного напыления с ионнолучевой обработкой каждого слоя независимо от толщины слоев (покрытия 1П и 1'П). Непрерывное напыление покрытий (2П) в условиях повышенной температуры без ионнолучевой обработки приводит к возрастанию величины *d* до ~22...25 нм как для α-Fe, так и для γ-Fe, при этом нагрев такого покрытия до температуры аустенизации и последующая закалка (2'П) вызывают дальнейший рост среднего размера зерен этих фаз до ~30 нм также в одинаковой степени в пределах ошибок эксперимента для обеих фаз. По-видимому, величина среднего размера зерен определяется температурой образования (1П, 1'П, 2П) и рекристаллизации (2'П) покрытий. С увеличением температуры повышается диффузионная подвижность атомов и, соответственно, увеличивается величина *d*. Средний размер зерен основной фазы γ-Fe в материале мишени (0М), определенный металлографическим методом, равен 63 мкм.

Как видно из табл. 2, параметр решетки основной фазы γ-Fe в материале мишени имеет величину *a*=0,3573 нм, что ниже табличного значения 0,3594 нм [8]. Эта величина параметра характерна для легированного никелем γ-Fe, поскольку атомный радиус никеля меньше, чем железа, и он входит в решетку аустенита по типу замещения [9]. При непрерывном напылении покрытий 2П в условиях повышенной температуры без ионнолучевой обработки, а также после закалки этих покрытий (2'П) величина параметра решетки γ-Fe возрастает до *a*=0,3588 нм и приближается к та-

бличному значению, что может быть вызвано уменьшением концентрации никеля в аустените в результате его сегрегации по границам зерен в процессе осаждения покрытия [10]. Выделение никеля по границам зерен может также являться основным механизмом торможения роста зерен, приводящим к образованию нанокристаллической структуры покрытия [10]. Второй возможной причиной увеличения параметра решетки может быть возникновение остаточных упругих напряжений в осажденных покрытиях, приводящих к смещению рентгеновских линий [11]. Однако эти напряжения в процессе нагрева и закалки покрытий (2'П) должны изменять свою величину вследствие протекания процессов возврата и рекристаллизации при высокой температуре, но, как видно из табл. 2, величина параметра решетки, а, следовательно, и напряжений остается неизменной в пределах ошибок эксперимента. Поэтому при осаждении покрытий 2П и 2'П процесс сегрегации никеля по границам зерен аустенита является, по-видимому, основным механизмом, контролирующим увеличение параметра решетки γ-Fe. Для покрытий 1'П, осажденных способом послойного напыления при низкой температуре с ионнолучевой обработкой каждого слоя, наблюдается еще более высокая величина параметра решетки аустенита a=0,3620 нм, превышающая табличное значение. Такое значительное увеличение параметра может быть обусловлено действием обоих механизмов – и сегрегацией никеля по границам зерен, и возникновением остаточных упругих напряжений в покрытии.

Параметр решетки α-Fe в материале мишени, а также в покрытиях 2П и 2'П, осажденных способом непрерывного напыления в условиях повышенной температуры без ионнолучевой обработки и закаленных после такого напыления, в пределах экспериментальной погрешности равен табличному значению 0,2866. Увеличение параметра решетки α-Fe наблюдается только в покрытиях 1'П, полученных послойным напылением при низкой температуре с ионнолучевой обработкой каждого слоя. Это может иметь место вследствие возникновения остаточных упругих напряжений, как было предположено выше, при объяснении причин увеличения параметра решетки γ-Fe в таких покрытиях.

В соответствии с изменением структурно-фазового состояния изменяются триботехнические и механические свойства покрытий. Так, наименьшие значения микротвердости, близкие к материалу мишени, имеют закаленные образцы с покрытием 2'П с наибольшими объемной долей γ-Fe и средним размером зерен. С уменьшением объемной доли γ-Fe и среднего размера зерен микротвердость образцов возрастает. Определенный вклад в увеличение микротвердости, по-видимому, дает повышение уровня остаточных упругих напряжений, проявляющееся в увеличении параметров решетки фаз α-Fe и γ-Fe в покрытиях, полученных послойным напылением при низкой температуре с ионнолучевой обработкой каждого слоя. Отсутствие рентгеновских линий карбидной фазы $Cr_{23}C_6$ на дифрактограммах покрытий (рисунок) указывает, что она может находиться в "рентгеноаморфном" состоянии, что должно давать дополнительный вклад в повышение микротвердости покрытий по механизму дисперсионного упрочнения.

Известно [12], что основным механизмом износа металлической составляющей металлополимерной пары трения при температурах испытания, не вызывающих подплавления полимера, является водородный износ. С этой точки зрения повышение износостойкости образцов путем нанесения покрытия на основе стали 12Х18Н10Т можно объяснить, как результат создания барьерного слоя, затрудняющего диффузию водорода из зоны трения вглубь образца, поскольку постоянная водородопроницаемости γ-Fe ниже, чем α-Fe [13]. При одинаковой толщине покрытий защитный эффект от водородного износа должен быть тем выше, чем больше объемная доля γ-Fe в покрытиях, что и наблюдается в эксперименте. Более высокий уровень износостойкости образцов из стали 38ХН3МФА с покрытиями в сравнении с образцами из материала мишени (табл. 1), имеющими наибольшее содержание γ-Fe, может быть обусловлен тем, что:

- в нанокристаллическом покрытии в отличие от крупнокристаллического материала мишени процесс проникновения водорода преимущественно определяется зернограничной диффузией [14],
- концентрация никеля по границам зерен повышена, что препятствуют зернограничной диффузии водорода [15].

В пользу этого механизма повышения износостойкости говорят приведенные выше результаты о влиянии процесса наводороживания на износ металлической составляющей пары трения, в соответствии с которыми покрытия на основе стали 12Х18Н10Т эффективно уменьшают износостойкость, которая наблюдается при наводороживании исходных образцов высокопрочной стали 38ХН3МФА.

Выводы

1. С помощью послойного магнетронного осаждения с ионнолучевой обработкой каждого слоя без нагрева подложки, а также непрерывного магнетронного напыления с нагревом подложки до температуры 565 К, но без ионнолучевой обработки, с использованием мишени из стали 12Х18Н10Т на образцах из высокопрочной стали 38ХН3МФА получены защитные покрытия толщиной до 50 мкм с повышенной стойкостью к водородному износу, состоящие из нанокристаллических фаз – α-Fe и γ-Fe со средним размером зерен в пределах 13...31 нм.
2. Износостойкость и микротвердость образцов высокопрочной стали 38ХН3МФА с покрытиями толщиной до 50 мкм определяется структур-

но-фазовым состоянием полученных покрытий, которое зависит от способа и режима нанесения покрытий и последующей их термообработки. Наибольшую величину износостойкости 7,4·10^8 с/г и наименьшее значение микротвердости 2,4 ГПа имеют образцы с покрытием, полученным методом непрерывного напыления с нагревом подложки и последующей закалкой от температуры 1373 K, которое имеет максимальное содержание γ-Fe. Наименьшую величину износостойкости 3,5·10^8 с/г и наибольшее значение микротвердости 8,4 ГПа имеют образцы с покрытием, полученным способом послойного напыления с ионнолучевой обработкой каждого слоя, в котором отсутствует γ-Fe и наблюдается единственная фаза α-Fe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машков Ю.К., Гадиева Л.М., Калистратова Л.Ф. и др. Повышение износостойкости наполненного политетрафторэтилена путем оптимизации содержания наполнителя // Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 4. – С. 606–616.
2. Байбарацкая М.Ю., Блесман А.И., Калистратова Н.П., Овчар З.Н. Исследование модифицированных структур стальных деталей металлополимерных трибосистем // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. – № 4. – С. 510–516.
3. Сергеев В.П. Сверхтвердые нанокомпозитные покрытия на основе нитрида титана, легированного медью, алюминием или углеродом // В кн.: Деформация, локализация, разрушение. Сб. статей / Под ред. Л.Б. Зуева. – Томск. – Изд-во НТЛ, 2005. – С. 112–126.
4. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 333–337.
5. Матюшенко В.Я. Износостойкость наводороженных металлов // В кн.: Исследование водородного износа. Сб. статей. Под ред. А.А. Полякова. – М.: Наука, 1977. – С. 24–27.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Изд-во МИСИС, 1994. – 328 с.
7. Stone D.S., Yoder K.B., Sproul W.D. Hardness and Elastic Modulus of TiN Films Based on Continuous Indentation Technique and New Correlation // J. Vac. Sci. Technol. – 1991. – V. A9. – P. 2543–2548.
8. Massalsky T.B. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society Metals. – 1986. – V. 1. – 1342 p.
9. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физматгиз, 1959. – Т. 2. – 1260 с.
10. Micina M., Musil J., Kadlec S. Microstructure and properties of Ti-Ni-N nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V. 110. – P. 168–176.
11. Karlsson L.,Horling A., Johansson M.P., Hultman L., Ramanath G. The influence of thermal annealing on residual stresses and mechanical properties of arc-evaporated TiC_xN_{1-x} (x=0, 0.15, 0.45) thin films // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – № 20. – P. 5103–5114.
12. Поляков А.А. Защита от водородного износа в узлах трения. – М.: Машиностороение, 1980. – 136 с.
13. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. – М.: Металлургия, 1989. – 216 с.
14. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые превращения. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88. – № 1. – С. 50–73.
15. Малкин В.И., Коннова И.Ю., Зикеев В.Н. и др. Влияние содержания никеля на микроструктуру и склонность к водородному охрупчиванию стали 09ХГ2НАБ // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 6. – С. 128–132.

УДК 537.624.7